

# IMPROVED MANUFACTURE OF AROMATIC CARBONATE

Publication number: JP60169445

Publication date: 1985-09-02

Inventor: BIKUTAA MAAKU

Applicant: GEN ELECTRIC

Classification:

- international: B01J31/00; C07B61/00; C07C68/06; C07C69/96; B01J31/00;  
C07B61/00; C07C68/00; C07C69/00; (IPC1-7): B01J31/12;  
C07C68/06; C07C69/96

- european: C07C68/06; C07C69/96

Application number: JP19840266546 19841219

Priority number(s): US19830565896 19831227

Also published as:



US4552704 (A1)

DE3445555 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP60169445

Abstract of corresponding document: US4552704

An improved process for the preparation of aromatic carbonates selected from aliphatic aromatic carbonates, diaromatic carbonates, and mixtures thereof comprising reacting at least one phenolic compound with at least one dialiphatic carbonate or at least one aliphatic aromatic carbonate in the presence of a catalytic amount of at least one transesterification catalyst represented by the general formula wherein: X is selected from Sn and Ti; and R is selected from monovalent hydrocarbon radicals and monovalent hydrocarbonoxy radicals.

.....  
Data supplied from the [esp@cenef](mailto:esp@cenef) database - Worldwide

⑤ 日本国特許庁(JP)

⑥ 特許出願公開

## ⑦ 公開特許公報(A)

昭60-169445

⑧ Int. Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑨ 公開 昭和60年(1985)9月2日

C 07 C 69/36  
B 01 J 31/12  
C 07 C 68/067055-4H  
7059-4C

審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑩ 発明の名称 芳香族カーボネートの改良された製造方法

⑪ 特 願 昭59-266546

⑫ 出 願 昭59(1984)12月19日

優先権主張 ⑬ 1983年12月27日⑭ 米国(U.S.)⑮ 565896

⑯ 発 明 者 ビクター・マーク アメリカ合衆国、インディアナ州、エバンスビル、マリー  
ゴールド・コート、701番⑰ 出 願 人 ゼネラル・エレクトリ アメリカ合衆国、12305、ニューヨーク州、スケネクタデ  
ック・カンパニー イ、リバーロード、1番

⑱ 代 理 人 弁理士 生 沼 徳二

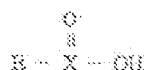
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

芳香族カーボネートの改良された製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 触媒量のエステル交換触媒の存在下でフェノール性化合物をジ脂肪族カーボネート又は脂肪族芳香族カーボネートと反応させることから成る、脂肪族芳香族カーボネート、ジ芳香族カーボネート及びこれ等の混合物から選ばれた芳香族カーボネートを製造する方法において、触媒として一般式



(式中XはSn及びPbから選択され、

Rはノニル炭化水素基及びノニル炭化水素オキシ基から選択される)

で表わされる少なくとも一種の化合物を用いることを特徴とする改良方法。

2. Rがノニル炭化水素基から選ばれた特許請求

の範囲第1項に記載の方法。

3. 前記ノニル炭化水素基が脂肪族ノニル炭化水素基から選ばれた特許請求の範囲第2項に記載の方法。

4. 前記ノニル炭化水素基がアルキル基及びシクロアルキル基から選ばれた特許請求の範囲第3項に記載の方法。

5. 前記ノニル炭化水素基がノニル芳香族炭化水素基から選ばれた特許請求の範囲第3項に記載の方法。

6. 前記ノニル芳香族炭化水素基がアリール基、アルアルキル基及びアルカリール基から選ばれた特許請求の範囲第3項に記載の方法。

7. Rがノニル炭化水素オキシ基から選ばれた特許請求の範囲第1項に記載の方法。

8. 前記ノニル炭化水素オキシ基がアルコキシ基及びアリールオキシ基から選ばれた特許請求の範囲第7項に記載の方法。

9. 前記触媒量が存在する脂肪族芳香族カーボネート又はジ脂肪族カーボネートの量に対して約

0.0/〜約25重量パーセントの範囲である特許請求の範囲第1項に記載の方法。

10. XがSiである特許請求の範囲第7項に記載の方法。

11. Rがアルキル基である特許請求の範囲第10項に記載の方法。

12. 前記アルキル基がブチルである特許請求の範囲第11項に記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 発明の背景

ジ脂肪族カーボネート、脂肪族芳香族カーボネート及びシ芳香族カーボネートのような有機カーボネートは一般に、有機塩基又は無機塩基のような触媒剤の存在下でフェノール又はアルコールとホスゲンとの反応によつて製造されることが便利である。しかし、ホスゲンの毒性のため、これらの有機カーボネートの製造においてホスゲンの使用をさけるのが望ましい場合がある。

ジアルキルカーボネートのようなジ脂肪族カーボネートは、ホスゲンを用いる方法以外の方

法によつてアルコールから製造しうる、即ち一酸化炭素及び酸素から触媒的に製造しうるのも、ホスゲンを使用することなく、これらのジ脂肪族カーボネート及びフェノールから脂肪族芳香族カーボネート及びシ芳香族カーボネートを製造することは可能である。このようなホスゲンを使用しない方法は、米国特許第4045464号及び第4182726号に記載されている。これらの特許には、ルイス酸から選ばれた触媒の存在下でジアルキルカーボネート及びフェノールからアルキルアリールカーボネート及びシアリールカーボネートを製造することが開示されている。

しかしながら、ジ脂肪族カーボネートからの脂肪族芳香族カーボネート及びシ芳香族カーボネートの製造に、現在利用しうるものよりもつと効果的なホスゲンを使わない方法が適用できれば最も好都合である。従つて、脂肪族芳香族カーボネート及びシ芳香族カーボネートの製造にホスゲンを使用しない方法を提供することが本発明の目的である。

#### 発明の要約

本発明は、一般式



(式中XはSi及びTiから選ばれ、

Rはノニル炭化水素基及びノニル炭化水素オキシ基から選ばれる)

によつて表わされる化合物である触媒の触媒量を用いてジ脂肪族カーボネートから脂肪族芳香族カーボネート及びシ芳香族カーボネートを製造するエステル交換方法に関する。

#### 発明の記載

本発明は、ジ脂肪族カーボネートから芳香族カーボネートを製造する改良されたエステル交換方法に関し、その改良は一般式



(Xは4価Si及び4価Tiから選ばれ、

Rはノニル炭化水素基及びノニル炭化水素オキシ基から選ばれる)

で表わされる化合物である触媒の存在下で反応を行なうことから成る。

Rによつて表わされる炭化水素基は、ノニル脂肪族炭化水素基及びノニル芳香族炭化水素基から選ばれる。これらのノニル脂肪族炭化水素基及びノニル芳香族炭化水素基はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアルアルキル基及びアルカリール基を含む。

好ましいアルキル基は、ノ〜約ノ2個の炭素原子を含むものである。これらには直鎖アルキル基及び枝分れアルキル基がある。これらのアルキル基をいくつか例示すると、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ターシャリーブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル及びヘプチルがあるが、これらに限定されない。

Rによつて表わされる好ましいアリール基は、ノ〜ノ2個の炭素原子を含むものであり、フェニル、ナフチル及びビフェニルを含む。

R<sup>1</sup>で表わされる好ましいシクロアルキル基は4〜約7個の炭素原子を含むものである。これらには、シクロブチル、シクロペンチル、メチルシクロヘキシル、シクロヘキシル及びシクロヘプチルがあるが、これ等に限定されない。

R<sup>1</sup>で表わされる好ましいアルカリール及びアルアルキル基は7〜約14個の炭素原子を含むものである。

R<sup>1</sup>で表わされる1価炭化水素オキシ基はアルコキシ基及びアリールオキシ基から選ばれる。好ましいアルコキシ基は1〜約12個の炭素原子を含むものである。アルコキシ基の例をいくつかあげると、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ及びブトキシがあるが、これ等に限定されない。好ましいアリールオキシ基は6〜12個の炭素原子を含むものであり、フェノキシ、ビフェニルオキシ及びナフトキシがある。

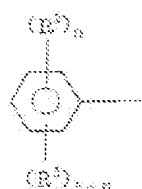
式1の好ましい化合物はR<sup>1</sup>が1価炭化水素基から選ばれるものである。

式1の特殊化合物の限定されないいくつかの

アル基及び枝分れアルキル基がある。これらのアルキル基のいくつかの例にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ターシャリーブチル、ペンチル、ネオペンチル及びヘキシルがあるが、これらに限定されない。好ましいシクロアルキル基は4〜約7個の炭素原子を含むものである。

より好ましくは、R<sup>1</sup>は低級アルキル基、好ましくは1〜約4個の炭素原子を含むもの、から選ばれる。

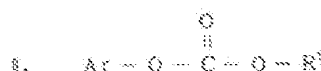
Ar<sup>1</sup>で表わされる1価芳香族基は、6〜12個の炭素原子を含むものである。これらはフェニル、ビフェニル及びナフチルを含む。Ar<sup>1</sup>で表わされる好ましいアリール基は一般式



(式中R<sup>2</sup>は1価炭化水素基及びハロゲン基から選

例には、ブチルスズオキシドヒドロキシド、フェチルスズオキシドヒドロキシド、フェニルスズオキシドヒドロキシド、メチルチタンオキシドヒドロキシド、プロピルチタンオキシドヒドロキシド、ペンチルスズオキシドヒドロキシド及びブチルチタンオキシドヒドロキシドがある。

本発明により製造される芳香族カーボネートには脂肪族芳香族カーボネート及びジ芳香族カーボネートがある。脂肪族芳香族カーボネートは一般式



(式中R<sup>1</sup>は1価脂肪族炭化水素基から選ばれる。

Arは1価芳香族基から選ばれる)

によつて表わされる。

R<sup>1</sup>で表わされる好ましい1価炭化水素基はアルキル基及びシクロアルキル基である。好ましいアルキル基は1〜約12個の炭素原子を含むものである。これらのアルキル基には直鎖アルキ

立に選られ、R<sup>1</sup>は水素であり、nは0〜5までの値をもつ正の整数である)

によつて表わされるものである。

R<sup>2</sup>で表わされる1価炭化水素基にはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルアルキル基及びアルカリール基を含む。好ましいアルキル基は1〜約12個の炭素原子を含むものである。これらには直鎖アルキル基及び枝分れアルキル基が含まれる。R<sup>2</sup>により表わされる好ましいシクロアルキル基は4〜約7個の炭素原子を含むものである。好ましいアリール基は6〜12個の炭素原子を含むものであり、フェニル、ナフチル及びビフェニルがある。R<sup>2</sup>で表わされる好ましいアルアルキル及びアルカリール基は7〜約14個の炭素原子を含むものである。

R<sup>2</sup>で表わされる好ましいハロゲン基は塩素及び臭素である。

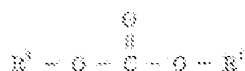
ジ芳香族カーボネートは一般式



(式中Arは前述の通りである)

で表わされる。

本発明の脂肪族芳香族カーボネートは式1の触媒の触媒量の存在下で少なくとも1種のジ脂肪族カーボネートと少なくとも1種のフェノールとの反応により製造される。ジ脂肪族反応物質は一般式



(式中R<sup>1</sup>は前述の通りである)

で表わされる。R<sup>1</sup>の両者は同じでも異なつていてもよい。フェノール反応物質は一般式

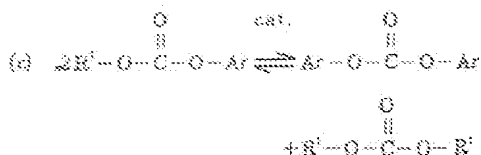


(式中Arは前述の通り)

によつて表わされる。

フェノールとジ脂肪族カーボネートの反応は式

この反応は一般式

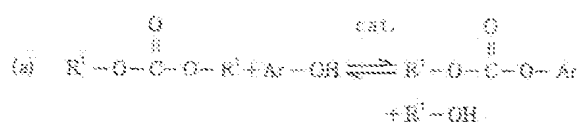


(式中Ar、R<sup>1</sup>及びcat.は前述の通り)

によつて表わされる。

式(a)、(b)及び(c)によつて表わされる反応は約40°C〜約300°C、好ましくは約150°C〜約250°Cの温度において、溶剤の存在下又は不存在で液相において行なわれる。これらの反応は大気圧より低い圧力から高い圧力の範囲、例えば約0.1〜約50気圧において行なわれる。これらの反応は大気圧下で容易に進む。

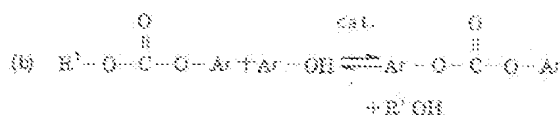
式(a)及び(b)で表わされる反応は平衡反応であるため、反応が完了するまで平衡を連続的に移動させるように、形成されたアルコールを除去するのが有利である。アルコール副生物は蒸留により最もよく除去されるので、式(a)及び(b)により表



(式中R<sup>1</sup>及びArは前述の通りであり、cat.は触媒量の本発明の触媒である)

によつて表わされる。

本発明のジ芳香族カーボネートは2つの方法のいずれかで製造される。第1の方法は触媒量の本発明の触媒の存在下で、上記のように製造された脂肪族芳香族カーボネートとフェノールとの反応を含む。この反応は一般式



(式中Ar、R<sup>1</sup>及びcat.は前述の通り)

によつて表わされる。

第2の方法は、触媒量の本発明の触媒の存在下で脂肪族芳香族カーボネートと、それ自身又はその他の脂肪族芳香族カーボネートの反応を含む。

表わされる式における反応物質は、R<sup>1</sup>-OH副生物がAr-OH反応物質より低い沸点を有し、形成されるにつれ蒸出するように選ばれるのが望ましい。本発明の方法において低級ジ脂肪族カーボネート又は脂肪族芳香族カーボネートが好ましい反応物質である。即ち上記脂肪族芳香族カーボネート及びジ脂肪族カーボネートのR<sup>1</sup>が炭素数1〜約4の低級アルキル基であるのはこのためである。

式(c)で表わされる反応によるジ芳香族カーボネートの製造はまた、ジ脂肪族カーボネート共生成分の蒸留によつても都合よくなされる。このために脂肪族芳香族カーボネート反応物質は、ジ脂肪族カーボネート共生成分が容易に蒸出するように低級脂肪族芳香族カーボネートである。即ち脂肪族芳香族カーボネート中のR<sup>1</sup>が炭素数1〜約4の低級アルキル基であることも好ましい。

本発明のジ芳香族カーボネートの製造においては、反応工程が連続的であり、同じ反応容器の中で行なわれることが好ましい。即ち、脂肪族

芳香族カーボネートはジ脂肪族カーボネート及びフェノールの反応によつて一度形成されると、反応容器から除去されず、フェノールとさらに反応してジ芳香族カーボネートを形成する。

理論的には、ジ芳香族カーボネートを製造するのにジ脂肪族カーボネートノモルにつきフェノール2モルが必要であるが、実際には過剰のフェノール反応物質を用いるのが一般に好ましい。このように、例えば脂肪族芳香族カーボネートを製造するのにジ脂肪族カーボネートをフェノールと反応させる場合、過剰のフェノールを用いることが一般的に好ましく、またジ芳香族カーボネートを製造するための脂肪族芳香族カーボネートとフェノールとの次の反応の間に過剰のフェノールが存在することも好ましい。一般にジ脂肪族カーボネートからジ芳香族カーボネートを製造する際に連続法を用いることが好ましいので、用いるジ脂肪族カーボネート反応物質ノモルにつき2モル以上のフェノールを使用するのが好ましく、好ましい。

この発明の交換反応において用いられる本発

明の触媒の量は、触媒量である。触媒量とは、ジ脂肪族カーボネート及びフェノールから脂肪族芳香族カーボネートを、脂肪族芳香族カーボネート及びフェノールからジ芳香族カーボネートを製造するエステル交換反応において触媒として有効な量を選択する。一般に、この量は用いるジ脂肪族カーボネート又は脂肪族芳香族カーボネート反応物質の量に対して約0.0ノ〜約2.5重量パーセントの範囲であり、好ましくは約0.1ノ〜約2.0重量パーセントである。

理論に拘束されるわけではないが、本発明の触媒はルイス酸及びプロトン性の酸の混合物であるため、改良された触媒活性を示すと考えられる。即ち式Iの触媒はルイス酸の性質を示し電子対受容体として作用し、またプロトン性の酸の性質を示しプロトン供与体として作用する。

さらに、式Iの本発明の触媒は、任意のエステル交換反応の触媒として作用するにも有効であると考えられる。このように、ここにおける開示及び実施例は、それぞれジ脂肪族カーボネート

及び脂肪族芳香族カーボネートから脂肪族芳香族カーボネート及びジ芳香族カーボネートを製造することに関するが、この触媒はエステル交換反応によるその他のエステル、特にその他の芳香族エステルの製造においても有効であると言える。

#### 好ましい具体例の記載

本発明をより詳しく明確に説明するために次の実施例を示す。実施例は、ここで開示され請求されている本発明を限定するのではなくむしろ例示と考えられるべきである。実施例においてすべての部及び百分率は用い記載がなければ重量を基準とする。

次の例は、慣用のルイス酸触媒を用いてジ脂肪族（ジアルキル）カーボネートから脂肪族芳香族（アルキルアリール）カーボネート及びジ芳香族（ジアリール）カーボネートを製造することを説明する。これらの例は本発明の範囲外であり、単に比較の目的で示される。

#### 例 1

かく拌攪、温度計、及びガラス反応体が充て

んされ、温度計と温度調節器を有する蒸留ヘッドでキャップされたノフット長のカラムを備えた500ミリリットルの四つ口フラスコへ、フェノール195.2g（2.0モル）及びジブチルスズマレエート触媒4gを入れる。この混合物をかく拌しながら180℃に加熱する。この温度に達したら、炭酸ジエチル29.5g（0.25モル）を添加滴斗から滴加する。炭酸ジエチルの滴加は、ポット温度を180℃又はその付近に維持するために一晩ずつ約1時間かけて行なわれる。炭酸ジエチルの滴加が完了した後、遊離するエチルアルコールを連続的に集め、集めた量を記録する。反応を7時間続ける。7時間の反応時間の終わりに、反応混合物を秤量し、炭酸エチルフェニル及び炭酸ジフェニルをガスクロマトグラフィーで分析する。結果は表1に示される。

#### 例 2

ジブチルスズマレエート触媒4gをジブチルスズジアセテート触媒4gにかえることを除き、例1の操作をほぼくり返す。結果を表1に示す。

次の実施例は、本発明の触媒を用いてジ脂肪族（ジアルキル）カーボネートから脂肪族芳香族（アルキルアリール）カーボネート及びジ芳香族（ジアリール）カーボネートを製造することを説明する。

### 例 3

かく拌機、温度計、及びガラス流体が充てんされ温度計及び遠隔冷却器を有する蒸留ヘッドでキャップされたノード長のカラムを備えた500ミリリットルの密つ口フラスコへ、フェノール/8g.2g.（2.0モル）及びブチルスズオキシドヒドロキシド触媒2g.を入れる。この混合物をかく拌しながら180°Cに加熱する。この温度に達したら、炭酸ジエチル29.5g.を添加漏斗から添加する。炭酸ジエチルの添加は、ボット温度を180°C又はその付近に保つためにノードずつ約1時間かけて行なわれる。炭酸ジエチルの添加が完了した後、遠隔するエチルアルコールを連続的に集め、集めた量を記録する。反応は7時間続けられ、この反応時間の終わりに反応混合物を秤量

し。炭酸エチルフェニル及び炭酸ジフェニルをガスクロマトグラフィーで分析する。結果を表1に示す。

表 1

例	触媒 No. (g)	遊離アルコール (g)			アルキルアリールカーボネート (モル%)	
		2時間	5時間	7時間	2時間	7時間
1	40	23	44	66	27	33
2	40	18	39	57	01	00
3	40	5.3	8.5	12.7	2.6	4.2

表1のデータは、本発明の方法、即ち式1の触媒を用いる方法が、慣用のルイス酸触媒を用いる方法よりも、ジ脂肪族カーボネートから脂肪族芳香族カーボネート及びジ芳香族カーボネートを製造する場合により効果的であることを明らかに示している。このように例3を例1及び2と比較すると、本発明の方法が本発明の範囲外の方法よりも、脂肪族芳香族カーボネート及びジ芳香族カーボネートをより多く形成する結果をもたらすことが示されている。

上記記載に照らして本発明のその他の変形や変更が可能であることは明らかである。従つて記載された本発明の具体例において、特許請求の範囲により明らかにされた本発明の範囲する範囲内であれば変更をなしうることは当然である。

特許出願人：ゼネラル・エレクトリック・カンパニー  
代理人：(1838) 生 沼 義 二